

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



25 JUN 2004



(43) 国際公開日
2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/056595 A1

(51) 国際特許分類: H01H 85/17
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/13748
(22) 国際出願日: 2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2001-397338
2001 年 12 月 27 日 (27.12.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 矢崎総業株式会社 (YAZAKI CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-0073 東京都港区三田 1 丁目 4 番 28 号 Tokyo (JP). 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 斎藤 真希子 (SAITO, Makiko) [JP/JP]; 〒467-0843 愛知県名古屋市長区瑞穂 2-30-2-301 Aichi (JP). 清水康雄 (SHIMIZU, Yasuo) [JP/JP]; 〒457-0866 愛知県

名古屋市南区三條 2-7-5 A-1-4 Aichi (JP). 西村 透 (NISHIMURA, Toru) [JP/JP]; 〒458-0826 愛知県名古屋市緑区平子 2608-1 Aichi (JP). 大橋 紀弘 (OHASHI, Norihiro) [JP/JP]; 〒421-0407 静岡県榛原郡榛原町布引原 206-1 矢崎部品株式会社 榛原工場内 Shizuoka (JP). 近藤 弘紀 (KONDO, Hiroki) [JP/JP]; 〒421-0407 静岡県榛原郡榛原町布引原 206-1 矢崎部品株式会社 榛原工場内 Shizuoka (JP). 鈴木 美佳 (SUZUKI, Mika) [JP/JP]; 〒421-0407 静岡県榛原郡榛原町布引原 206-1 矢崎部品株式会社 榛原工場内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 小川 信一, 外 (OGAWA, Shin-ichi et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 22 番 13 号 秋山ビル 小川・野口・斎下特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FUSE FOR AUTOMOBILE

(54) 発明の名称: 自動車用フューズ

(57) Abstract: A fuse for an automobile having a housing manufactured by the injection molding of a polyamide resin composition, wherein the polyamide resin composition constituting the housing has a heat of crystal melting of 40 J/g or more, as measured by means of a differential scanning calorimeter, and exhibits an average diameter of spherulites thereof of 0.5 μ m or less, as measured by the observation by means of a polarization optical microscope.

(57) 要約:

ポリアミド樹脂組成物から射出成形されたハウジング部を有する自動車用フューズであり、該ハウジング部を形成するポリアミド樹脂組成物の示差走査熱量計で測定した結晶融解熱が、40 J/g 以上で、かつ偏光光学顕微鏡で観察した球晶サイズの平均直径が 0.5 μ m 以下である。

WO 03/056595 A1

明 細 書

自動車用フューズ

5 技術分野

本発明は、ポリアミド樹脂組成物を射出成形したハウジング部を有する自動車用フューズに関し、さらに詳しくは、透明性と耐アーク性と耐熱性に優れ、特に自動車エンジンルーム内の高温環境下で使用しても透明性が低下しない自動車用フューズに関するものである。

10

背景技術

自動車の各種電装部品の回路には、過電流防止のためにフューズが設置されている。このフューズの設置数は電装部品の増加に伴って増加しつつある。従来、この自動車用フューズのハウジング部には、内部エレメントの視認性（透明性）
15 に優れると共に、耐熱性を備えた材料が使用され、その材料としてポリエーテルスルホンが好んで用いられてきた。

近年、自動車用バッテリー電圧の昇圧化が検討されており、例えば42Vを採用する検討がされている。しかしながら、42V対応の電装系になると、従来から使用されているポリエーテルスルホンでは、耐アーク性が不足する問題が発生
20 する。

その代替用の樹脂として、ナイロン6やナイロン66等の結晶性ポリアミドは耐アーク性に優れているが、耐熱性や透明性の面で従来材より劣っている。耐熱性を向上させるために、ガラス繊維などの繊維状強化材や炭酸カルシウム、タルクなどの鉱物系強化材を配合する技術が知られている。しかし、これらの強化材
25 を配合したポリアミド樹脂は、ポリアミド樹脂中に分散している強化材によって光線が乱反射されるため、通常透明性が低下することは避けられない。

一方、ポリアミド樹脂の透明性を向上させる目的で、共重合によってポリアミドの結晶性を低下させる技術が知られており、透明性の要求されるフィルムなどの用途で広く用いられている。しかし、結晶性を低下させると強度や耐熱性が低

下することは避けられない。この強度や耐熱性は、上記のように強化材を配合することにより向上させることはできるものの、透明性を大幅に犠牲にすることは避けられない。

このような問題の解決策として、従来の強化材よりも極めて細かい無機結晶成分をポリアミド中に均一に分散させる提案がある。例えば、特開平 5 - 3 3 9 4 9 8 号公報や特開 2 0 0 1 - 2 9 1 3 号公報では、共重合ポリアミド樹脂中に層状珪酸塩を均一に分散させることにより、透明性や表面光沢に優れたポリアミド樹脂組成物を提案している。しかしながら、これら共重合ポリアミドは透明性には優れるものの、耐熱性に課題があるため、自動車エンジンルーム内のような高温雰囲気下で長期使用することはできないという問題があった。

発明の開示

本発明の目的は、自動車エンジンルーム内のような高温雰囲気下でも使用可能な耐熱性と、成形品内部を視認可能にする透明性と、耐アーク性とを合わせ持つ自動車用フューズを提供することにある。

上記目的を達成する本発明の自動車用フューズは、ポリアミド樹脂組成物を射出成形してなるハウジング部を有し、該ハウジング部を形成するポリアミド樹脂組成物が、示差走査熱量計で測定した結晶融解熱が 40 J/g 以上で、かつ偏光光学顕微鏡で観察した球晶サイズが平均直径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするものである。

このようにハウジング部を特定の結晶化度と球晶サイズを有するポリアミド樹脂組成物で形成されることにより、耐熱性、透明性、耐アーク性が同時に優れたものになり、特に自動車用エンジンルーム内の高温環境下で長時間使用しても透明性を低下させないようにすることができる。

本発明において、さらに好ましくは、上記自動車用フューズの構成において、さらに次の構成を有するとよい。

(1) 金型温度 40°C で射出成形して得られたハウジング部を形成するポリアミド樹脂組成物製成形体を、 130°C 、30 分熱処理した際の結晶融解熱の変化率が 15% 未満であること。

(2) 金型温度 70℃ で射出成形して得られたハウジング部を形成するポリアミド樹脂組成物製成形体の全光線透過率が、金型温度 40℃ で射出成形して得られた成形体の全光線透過率の 80% 以上であること。

5 (3) ハウジング部を形成するポリアミド樹脂組成物がポリアミド樹脂 (a) と膨潤性層状珪酸塩 (b) からなること。

(4) 前記ポリアミド樹脂 (a) がナイロン 6、ナイロン 66、および前記両者の共重合体または混合物の群から選ばれた少なくとも 1 種であること。

(5) 前記ポリアミド樹脂 (a) が特にナイロン 6 であること。

10 (6) 前記ポリアミド樹脂 (a) が結晶性ポリアミド (c) と低結晶性または非晶性ポリアミド (d) の混合物からなること。

(7) 前記膨潤性層状珪酸塩 (b) の層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された膨潤性層状珪酸塩であること。

(8) 前記膨潤性層状珪酸塩 (b) がモンモリロナイトであること。

15 (9) 前記膨潤性層状珪酸塩 (b) がポリアミド樹脂組成物中に単層レベルで分散していること。

(10) さらにポリアミド樹脂組成物中に結晶核剤 (e) を含んでいること。

(11) 前記膨潤性層状珪酸塩 (b) がポリアミド樹脂組成物中に熔融混練法で導入されていること。

などである。

20

図面の簡単な説明

図は、本発明の自動車用フューズの一例を示す斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

25 本発明の自動車用フューズは、自動車電装部品回路の途中に用いられるフューズであれば、その大きさ、形状には特に制限は無いが、そのハウジング部の少なくとも一部が、以下に説明する特定の結晶融解熱と特定の球晶サイズを有するポリアミド樹脂組成物から射出成形されていることが必要である。

図に例示した自動車用フューズ 1 は、上記特定の結晶融解熱と特定の球晶サイ

ズを有するポリアミド樹脂組成物から射出成形されたハウジング部 2 を有し、そのハウジング部 2 の中に一对の端子 3, 4 を挿入して構成されている。このハウジング部 2 は、特定の結晶融解熱と特定の球晶サイズを有するポリアミド樹脂組成物で構成されていることにより、自動車エンジンルーム内のような高温雰囲気下でも長期間使用可能な優れた耐熱性と、成形品内部を視認可能にする透明性と、耐アーク性とを有している。

本発明において、ハウジング部を構成しているポリアミド樹脂組成物は、示差走査熱量計 (DSC) により昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した結晶融解熱が 40 J/g 以上、好ましくは 50 J/g 以上の特性を有する。結晶融解熱が 40 J/g 未満であると、高温下で長期使用した場合に透明性が低下したり、変形したりする恐れがある。結晶融解熱の上限は特に制限されないが、通常、 70 J/g 以下であることが好ましい。

なお、ここでポリアミド樹脂組成物の結晶融解熱は、ハウジング部が吸水している場合には、 80°C で 10 時間以上真空乾燥した後に DSC 測定を行った値で判断するものとする。

また、ハウジング部を形成しているポリアミド樹脂組成物は、その球晶サイズが平均直径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下である必要がある。この球晶直径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、球晶による光の乱反射によって透明性が低下する。球晶直径の下限には特に制限しないが、通常は $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 程度を限度にするとよい。ここで、球晶サイズとは、ポリアミド樹脂組成物からなるハウジング部から超薄切片を切り出し、その切片を偏光顕微鏡または透過型電子顕微鏡で観察して球晶の写真を撮影した後、画像解析装置などにより球晶直径の数平均を算出して得られる値をいう。

本発明において更に好ましくは、ポリアミド樹脂組成物を金型温度 40°C で射出成形してハウジング部を得た直後と、そのハウジング部を 130°C で 30 分間熱処理した後とで、その結晶融解熱の変化率が 15% 未満であるようにするのがよい。

本発明の自動車用フューズに用いるポリアミド樹脂組成物は、上記のような特定の結晶融解熱と球晶サイズを有するものであれば、特に制限するものではない

が、さらに具体的には、ポリアミド樹脂（a）と膨潤性層状珪酸塩（b）とからなるポリアミド樹脂組成物であることが好ましい。

本発明で用いられるポリアミド樹脂（a）とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとカルボン酸を主たる原料として用いられるアミド結合を有する重合体をいう。ポリアミド樹脂（a）としては特に制限はなく、任意のアミノ酸、ラクタム或いはジアミンとジカルボン酸を原料とするポリアミドを用いることができる。特に、結晶性ポリアミド樹脂（c）を主成分とすることが好ましい。

結晶性ポリアミド（c）とは、示差走査熱量計（DSC）により昇温速度10℃/分で測定した結晶融解熱量が30J/g以上であるような結晶性ポリアミドをいう。ポリアミド樹脂としては、上記のような結晶特性を有していれば特に制限するものではない。

その原料の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、（2，2，4-または2，4，4-）トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1，3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1，4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3，5，5-トリメチルシクロヘキサン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタン、2，2-ビス（4-アミノシクロヘキシル）プロパン、ビス（アミノプロピル）ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられる。

本発明においては、これらの原料から誘導されるポリアミドホモポリマー若し

くはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

本発明において、特に好適に用いられる結晶性ポリアミド樹脂は、200℃以上の融点を有するポリアミド樹脂である。かかるポリアミドを用いることにより、得られる成形体としても優れた耐熱性や強度を持つものを得ることができる。具体的なポリアミド樹脂の例としては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリカプロアミド／ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー（ナイロン6／66）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリドデカンアミドコポリマー（ナイロン6T／12）、ポリヘキサメチレンアジパミド／ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー（ナイロン66／6T）、およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。

これらのうちでも、とりわけ好ましいポリアミド樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6／66コポリマーが挙げられる。

結晶性ポリアミドの重合度は、通常の成形加工が施せる程度であれば、特に制限されないが、ポリアミド樹脂1重量%の98%濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度として、2.0～4.0の範囲のものが好ましい。

また、本発明において、ポリアミド樹脂（a）としては、結晶性ポリアミド（c）と低結晶性または非晶性ポリアミド（d）を混合物として用いることが好ましい。

低結晶性または非晶性ポリアミド（d）とは、示差走査熱量計（DSC）により昇温および降温速度10℃／分で測定した融点（ T_m ）と、降温時の結晶化温度（ T_c ）との差（ $T_m - T_c$ ）が40℃以上である低結晶性ポリアミド、或いは、示差走査熱量計により昇温速度10℃／分で測定した結晶融解熱量が4 J／g未満の非晶性ポリアミドのことを示す。

低結晶性または非晶性ポリアミドの種類は特に限定されず、任意のアミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を原料とするポリアミドを用いることができる。その原料の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ

酸、 ε -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられる。

これらのなかでも、テレフタル酸、イソフタル酸、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタンなど芳香環や脂環構造を有する化合物を原料成分として含むポリアミドが好ましい。

本発明において、特に有用な低結晶性または非晶性ポリアミドは、主鎖中に芳香環あるいは脂環構造単位を有するポリアミドであり、その具体的な例としては、ポリメタキシリレンアジパミド(ナイロンMXD6)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/6I)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T/6I)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミド/ポリカプロアミドコポリマー(ナイロン6

6 / 6 I / 6)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミド／ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー（ナイロン 6 T / 6 I / 6 6）などが挙げられる。

これらの中でもとりわけ好ましいものとして、ナイロン 6 6 / 6 I、ナイロン 6 6 / 6 I / 6 などを挙げる事ができる。

本発明で用いる低結晶性または非晶性ポリアミド (b) は、ヘキサメチレンイソフタルアミド単位を 3 ~ 30 重量%含むことが好ましく、さらに 10 ~ 20 重量%含むことがより好ましい。

ここで、本発明で用いるポリアミドが 2 種以上のポリアミドの混合物からなる場合には、ヘキサメチレンイソフタルアミド単位が 2 種以上のポリアミドの混合物中で 1 ~ 20 重量%、好ましくは 2 ~ 15 重量%含んでいればよい。より好ましいポリアミドは、ヘキサメチレンイソフタルアミド単位 3 ~ 30 重量%とヘキサメチレンアジパミド単位 70 ~ 97 重量%を含む共重合ポリアミドであり、さらに好ましいポリアミドは、ヘキサメチレンイソフタルアミド単位 3 ~ 30 重量%とヘキサメチレンアジパミド単位 60 ~ 96 重量%とカプロアミド単位 1 ~ 10 重量%からなる共重合ポリアミドである。

これら低結晶性または非晶性ポリアミドの重合度は、通常の成形加工が施せる程度であれば、特に制限するものではないが、ポリアミド樹脂 1 重量%の 98% 濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度として、2.0 ~ 4.0 の範囲のものが好ましい。

本発明で用いるポリアミド樹脂において、結晶性ポリアミド (c) と低結晶性または非晶性ポリアミド (d) の混合比率は、全ポリアミド樹脂成分を 100 重量%としたとき、結晶性ポリアミド (c) が 70 ~ 100 重量%、好ましくは 80 ~ 95 重量%、低結晶性または非晶性ポリアミド (d) が 0 ~ 40 重量%、好ましくは 5 ~ 20 重量%である。結晶性ポリアミド (c) に低結晶性または非晶性ポリアミド (d) を併用することによって、耐熱性と透明性のより高度なバランスを達成することができる。

本発明において、(b) 成分として使用される膨潤性層状珪酸塩とは、アルミニウム、マグネシウム、リチウム等の金属を含む 8 面体シートの上に珪酸 4 面

体シートが重なって1枚の板状結晶層を形成している2:1型の構造を持つものであり、通常、その板状結晶層の層間に交換性の陽イオンを有している。

その1枚の板状結晶の大きさは、通常幅0.05~0.5 μ m、厚さ6~15オングストロームである。また、その交換性陽イオンのカチオン交換容量は0.

5 2~3 meq/gのものが挙げられ、好ましくはカチオン交換容量が0.8~1.5 meq/gのものである。

層状珪酸塩の具体例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、バーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、
10 燐酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性雲母等が挙げられ、天然のものであっても、合成されたものであっても良い。

これらのなかでもモンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物やNa型四珪素フッ素雲母、Li型フッ素テニオライトなどの膨潤性雲母が
15 好ましく、特にモンモリロナイトが最も好ましい。

本発明においては、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩を用いることが好ましい。

有機オニウムイオンとしては、アンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどが挙げられる。これらのなかでもアンモニウムイオンとホ
20 スホニウムイオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好んで用いられる。アンモニウムイオンとしては、1級アンモニウム、2級アンモニウム、3級アンモニウム、4級アンモニウムのいずれであってもよい。

1級アンモニウムイオンとしては、デシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、オレイルアンモニウム、ベンジルアンモニウム
25 などが挙げられる。

2級アンモニウムイオンとしては、メチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

3級アンモニウムイオンとしては、ジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。

4級アンモニウムイオンとしては、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジ
ルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチ
ルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムなどのベ
ンジルトリアルキルアンモニウムイオン、トリメチルオクチルアンモニウム、ト
5 リメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウムなどのア
ルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメ
チルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウムなどのジメ
チルジアルキルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウム、トリド
デシルメチルアンモニウムなどのトリアルキルメチルアンモニウムイオンなどが
10 挙げられる。

また、これらの他にも、アニリン、p-フェニレンジアミン、 α -ナフチルア
ミン、p-アミノジメチルアニリン、ベンジジン、ピリジン、ピペリジン、6-
アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などか
ら誘導されるアンモニウムイオンなども挙げられる。

15 これらのアンモニウムイオンの中でも、好ましいものは4級アンモニウムイ
オンであり、例えばトリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクタデシルア
ンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム、12-アミノドデカ
ン酸から誘導されるアンモニウムイオンなどが挙げられ、特にトリオクチルメチ
ルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムが最も好ましい。

20 本発明において、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換
された層状珪酸塩は、交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩と有機オニウ
ムイオンを公知の方法で反応させることにより製造することができる。具体的
には、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中でのイオン交換反応による方
法か、層状珪酸塩に液状あるいは溶融させたアンモニウム塩を直接反応させるこ
25 とによる方法などが挙げられる。

本発明において、層状珪酸塩に対する有機オニウムイオンの量は、層状珪酸塩
の分散性、溶融時の熱安定性、成形時のガス、臭気の発生抑制などの点から、層
状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し、通常0.4～2.0当量の範囲であればよ
いが、特に0.8～1.2当量であることが好ましい。

また、これら層状珪酸塩は、上記の有機オニウム塩に加え、反応性官能基を有するカップリング剤で予備処理して使用することが、より優れた機械的強度を得るために好ましい。かかるカップリング剤としては、イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのが挙げられる。

特に好ましいカップリング剤は、有機シラン系化合物である。その具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 γ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等の炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。特に、炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物が好ましく用いられる。

これらカップリング剤での層状珪酸塩の処理は、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中、或いはこれらの混合溶媒中でカップリング剤を層状珪酸塩に

吸着させる方法か、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌混合機の中で層状珪酸塩を攪拌しながらカップリング剤溶液を滴下して吸着させる方法、さらには層状珪酸塩に直接シランカップリング剤を添加して、乳鉢等で混合して吸着させることによる方法のどれを用いてもよい。

- 5 層状珪酸塩をカップリング剤で処理する場合には、カップリング剤のアルコキシ基の加水分解を促進するために水、酸性水、アルカリ性水等を同時に混合するのが好ましい。また、カップリング剤の反応効率を高めるため、水のほかにメタノールやエタノール等の水、カップリング剤両方を溶解する有機溶媒を混合してもかまわない。このようなカップリング剤で処理した層状珪酸塩を熱処理することにより、さらに反応を促進させることも可能である。

なお、本発明の組成物を層状珪酸塩とポリアミド樹脂を熔融混練して製造する際には、予め層状珪酸塩のカップリング剤による処理を行わずに、層状珪酸塩とポリアミド樹脂を熔融混練する際に、これらカップリング剤を添加するいわゆるインテグラルブレンド法を用いてもよい。

- 15 層状珪酸塩の有機オニウムイオンによる処理とカップリング剤による処理の順序にも特に制限はないが、まず有機オニウムイオンで処理した後、カップリング剤処理をすることが好ましい。

- 本発明において、膨潤性層状珪酸塩（b）の含有量は、本発明のポリアミド樹脂組成物中の無機灰分量として0.1～20重量%、好ましくは0.5～15重量%、特に好ましくは1～10重量%となる範囲にするのがよい。灰分量が少なすぎると、耐熱性および成形品の透明性が低下し、また灰分量が多すぎると、靱性が低下する場合がある。無機灰分量は、ポリアミド樹脂組成物2gを600℃の電気炉で3時間灰化させて求めた値である。

- 25 本発明で用いるポリアミド樹脂組成物においては、マトリックスであるポリアミド樹脂中に層状珪酸塩が単層のレベルで均一に分散していることが好ましい。単層のレベルで均一に分散している状態とは、層状珪酸塩が単層～10層程度の状態で、二次凝集することなくマトリックス樹脂全体に分散していることをいう。この状態は、ポリアミド樹脂組成物から切片を切削し、これを電子顕微鏡で観察することによって確認することができる。

本発明で用いるポリアミド樹脂組成物には、結晶性を調整する目的で結晶核剤(e)を添加することもできる。結晶核剤としては特に制限はなく、その具体例としては、タルク、シリカ、グラファイトなどの無機微粒子、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなどの金属酸化物、カプロラクタム二量体などのポリアミドオリゴマー、ナイロン6 T、ナイロン6 6 / 6 Tなど高融点ポリアミドなどが挙げられる。

これらのなかでも、特にタルクやシリカなどの無機微粒子が好ましく、更にタルクが一層好ましい。結晶核剤を添加する場合、好ましい添加量としては、ポリアミド樹脂組成物100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部、より好ましくは0.05~3重量部にするとよい。

本発明で用いるポリアミド樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分、例えば、酸化防止剤や耐熱安定剤(ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスファイト系およびこれらの置換体等)、着色劣化などを防止する目的でリン化合物、耐候剤(レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等)、離型剤及び滑剤(モンタン酸及びその金属塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド、各種ビスアミド、ビス尿素及びポリエチレンワックス等)、顔料(硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラック、メタリック顔料等)、染料(ニグロシン等)、可塑剤(p-オキシ安息香酸オクチル、N-ブチルベンゼンスルホンアミド等)、帯電防止剤(アルキルサルフェート型アニオン系帯電防止剤、4級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等)、難燃剤(例えば、赤燐、メラミンシアヌレート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、ポリリン酸アンモニウム、臭素化ポリスチレン、臭素化PPO、臭素化PC、臭素化エポキシ樹脂或いはこれらの臭素系難燃剤と三酸化アンチモンとの組み合わせ等)、他の重合体(ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ABS樹脂、SAN樹脂、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBS、SEBS、各種エラストマー等)を添加する

ことができる。

本発明で用いるポリアミド樹脂組成物を得る方法については、特に制限はない。例えば、ポリアミドの重合時に層状珪酸塩を存在せしめて得るようにしてもよいが、ポリアミド樹脂と層状珪酸塩を熔融混練して得る方法が好適である。このとき
5 のポリアミド樹脂と層状珪酸塩を熔融混練する方法は特に制限はなく、ポリアミド樹脂の熔融状態で機械的剪断を行うことができればよい。その処理方法もバッチ式または連続式のいずれでもよいが、連続的に製造できる連続式の方が作業効率の面から好ましい。

具体的な混練装置も特に制限はないが、押出機、特に二軸押出機が生産性の面
10 で好ましい。また、熔融混練時に発生する水分や、低分子量の揮発成分を除去する目的で、ベント口を設けることも好ましい。二軸押出機を用いる場合は、ポリアミド樹脂（a）と層状珪酸塩（b）を予めブレンダー等で混合しておき、それを押出機のフィード口から供給する方法や、ポリアミド樹脂（a）を押出機の上流側のフィード口から供給し、層状珪酸塩（b）および結晶核剤（e）を下流側
15 のフィード口から供給する方法などいずれでもよく、供給の方法も特に制限はない。押出機のスクリーアレンジにも特に制限はないが、層状珪酸塩を単層レベルに分散させるためには、ニーディングゾーンを設けるとよい。

また、ポリアミド樹脂（a）の一部と層状珪酸塩（b）とを熔融混練してマスターバッチを製造した後、ポリアミド樹脂の残部と再度熔融混練する方法も層状
20 珪酸塩を分散させるために好ましい。

本発明で用いるポリアミド樹脂組成物は、射出成形によりフェーズ用ハウジング部を成形するのに用いられる。得られた成形品は優れた透明性と耐熱性とを有している。本発明のポリアミド樹脂組成物の成形品は、切削加工や各種溶着などで後加工することも可能である。

25 上述したように本発明の自動車用フェーズは、ハウジング部を特定の結晶化度と球晶サイズを有するポリアミド樹脂組成物で形成したことにより、耐熱性、透明性、耐アーク性が同時に優れ、特に自動車用エンジンルーム内の高温環境下で長時間使用しても透明性を低下させないようにすることができる。

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例のみ

に限定されるものではない。また、実施例および比較例において用いた評価項目は、下記の測定方法によって測定した。

〔結晶融解熱（金型 40℃ 成形品）〕：

5 金型温度 40℃ で射出成形したフューズハウジング部の薄肉透明部分から一部をサンプリングし、セイコー電子工業株式会社製の示差走査熱量計（DSC）を用いて測定した。また、上記成形片を 130℃、30 分で熱処理した後、同様にして結晶融解熱を測定した。

〔球晶サイズ〕：

10 フューズハウジング部の薄肉透明部分から超薄切片を切り出し、偏光光学顕微鏡で球晶の写真を撮影し、その写真から画像解析装置を用いて球晶の平均直径を算出した。

〔全光線透過率〕：

15 それぞれ金型温度 40℃ および 70℃ で縦 80 mm×横 80 mm×厚さ 1 mm の角板を射出成形し、この角板の全光線透過率を東洋精機株式会社製直読ヘイズメーターを用いて測定した。また、金型温度 40℃ で成形して得られた角板を 130℃、30 分で熱処理した後、同様にして全光線透過率を測定した。

〔荷重たわみ温度〕：

ASTM D648 に準じて荷重 0.46 MPa で測定した。

〔クレイの分散性〕：

20 フューズハウジング部の薄肉透明部分から超薄切片を切り出し、透過型電子顕微鏡でクレイ分散性を目視評価した。

目視の評価基準は、次の通りで行った。

◎；クレイが単層～数層程度で均一に分散している。

○；クレイが単層～10 層程度で均一に分散している。

25 △；クレイが単層～10 層程度で分散している部分もあるが、10 層以上の凝集物も存在している。

×；クレイが 10 層以上の凝集物で存在している。

〔耐アーク性〕：

金型温度 70℃ で、ASTM 1 号ダンベル試験片を成形し、これを用いて東

京精電株式会社製耐アーク性試験装置を用いてASTM D495に準じて耐アーク性を測定した。

参考例 1 (低結晶性ポリアミドの製造)

- 5 ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩 7.5 重量部、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の等モル塩 2.0 重量部、および ϵ -カプロラクタム 5 重量部を重合缶に投入し、さらに投入した全原料と同量の純水を加え、重合缶内を充分窒素置換した後、攪拌しながら加温を開始した。缶内圧力は最大 2.0 MPa に調節しながら最終到達温度は 270℃ とした。水浴中に吐出したポリマーをストランドカッターでペレタイズし、低結晶性ポリアミド (d-1) を得た。得られた低結晶性ポリアミドの濃硫酸中、25℃、濃度 1% で測定した相対溶液粘度は 2.30 であった。示差走査熱量計で測定した融点 (T_m) は 233℃、降温結晶化温度 (T_c) は 176℃ であった。
- 10

参考例 2 (膨潤性層状珪酸塩の製造)

- 15 Na 型モンモリロナイト (クニミネ工業: クニピア F、陽イオン交換容量 120 m 当量 / 100 g) 100 g を温水 10 リットルに攪拌分散し、ここにベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムクロライド 51 g (陽イオン交換容量と等量) を溶解させた温水 2 L を添加して 1 時間攪拌した。生じた沈殿を濾別した後、温水で洗浄した。この洗浄と濾別の操作を 3 回行い、得られた固体を 80℃ で真空乾燥して乾燥した膨潤性層状珪酸塩 (b) を得た。得られた膨潤性層状珪酸塩の無機灰分量を測定したところ、68 重量% であった。なお、無機灰分量の測定は膨潤性層状珪酸塩 0.1 g を 600℃ の電気炉で 3 時間灰化して求めた値である。
- 20

実施例 1

- 25 ポリアミド (c-1: 濃硫酸中、25℃、濃度 1% で測定した相対溶液粘度が 2.70 のナイロン 6) と、参考例 2 で得られた膨潤性層状珪酸塩 (b) 3 重量部を配合し、タンブラーミキサーでプレブレンドした後、シリンダ温度を 250℃ に設定した TEX-30 型二軸押出機 (日本製鋼所) で熔融混練して、ポリアミド樹脂組成物を得た。

得られたポリアミド樹脂組成物はペレタイズした後、80℃で10時間真空乾燥し、シリンダ温度250℃、金型温度40℃および70℃で、図1に示すフェーズハウジング部およびASTM試験片を射出成形した。これらフェーズハウジング部およびASTM試験片の特性の評価結果を表1に示した。

5 実施例 2

さらに結晶核剤としてタルク（e：富士タルク製LMS-300）を0.1重量部添加する以外は、実施例1と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、これをフェーズハウジング部およびASTM試験片を射出成形した。これらを実評価した結果を表1に示した。

10 実施例 3

ポリアミド（c-2：濃硫酸中、25℃、濃度1%で測定した相対溶液粘度が2.75のナイロン6/66コポリマー、ナイロン6含有量は95重量%）と参考例2で得られた膨潤性層状珪酸塩（b）3重量部を用い、実施例1と同様にして樹脂組成物を得、これをフェーズハウジング部およびASTM試験片を射出成形した。これらの特性評価を行った結果を表1に示した。

15 実施例 4

さらに結晶核剤としてタルク（e：富士タルク製LMS-300）を0.1重量部添加する以外は実施例3と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、これをフェーズハウジング部およびASTM試験片を射出成形した。これらの特性評価した結果を表1に示した。

20 実施例 5

ポリアミド（c-1：濃硫酸中、25℃、濃度1%で測定した相対溶液粘度が2.70のナイロン6）90重量部と低結晶ポリアミド（d-1）を10重量部、参考例2で得られた膨潤性層状珪酸塩（b）3重量部を用い、実施例1と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、これをフェーズハウジング部およびASTM試験片に射出成形した。これらの特性評価した結果を表1に示した。

25 実施例 6

さらに結晶核剤としてタルク（e：富士タルク製LMS-300）を0.1重量部添加する以外は実施例5と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、これをフ

ューズハウジング部およびASTM試験片に射出成形した。これらの特性評価した結果を表1に示した。

実施例7～9

5 各原料を表1の配合割合で用いる以外は、実施例1と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、これをフューズハウジング部およびASTM試験片を射出成形した。これらの特性評価した結果を表1に示した。

実施例10

10 実施例1で用いたポリアミド樹脂(c-1)100重量部と層状珪酸塩(b)3重量部と結晶核剤としてタルク(e)0.5重量部と、さらにN,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)(東レファインケミカル)0.2重量部と次亜リン酸ナトリウム(東京化成試薬)0.5重量部とを配合し、実施例1と同様にして樹脂組成物を得、特性評価を行ったところ、球状サイズが $0.08\mu\text{m}$ 、結晶融解熱量(40°C 成形)が 60J/g 、全光線透過率(初期値 40°C)が90%、全光線透過率(熱処理時)が72%、荷重たわみ温度が 192°C 、耐アーク性が100secであった。

比較例1

膨潤性層状珪酸塩(b)を配合しない以外は、実施例1と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、これをフューズハウジング部およびASTM試験片を射出成形した。これらの特性評価した結果を表2に示した。

20 比較例2～6

実施例で用いたものと同じ各原料を表2の配合割合で用いる以外は、実施例1と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、これをフューズハウジング部およびASTM試験片を射出成形した。これらの特性評価した結果を表2に示した。

比較例7

25 膨潤性層状珪酸塩(b)を配合しない以外は、実施例8と同様にしてポリアミド樹脂組成物を得、これをフューズハウジング部およびASTM試験片を射出成形した。これらの特性評価を行った結果を表2に示した。

産業上の利用可能性

本発明の自動車用フューズは、自動車産業において自動車の各種電装部品に対して利用することができる。特にエンジンルーム内のように高温雰囲気下にある電装部品に対して有効に利用可能である。

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
ポリアミド (c-1)	重量部 100	100			90	90	80	90	90
ポリアミド (c-2)			100	100					
ポリアミド (d-1)					10	10	20	10	10
(b) 膨潤性層状珪酸塩	重量部 3	3	3	3	3	3	3	5	10
(e) タルク				0.1		0.1			
球晶サイズ	0.08	0.08	0.08	0.1	0.08	0.08	0.1	0.2	0.2
結晶融解熱	μm 53	60	48	50	50	53	44	51	51
40℃成形	J/g 56	63	50	51	52	54	47	52	51
熱処理	J/g 90	88	93	91	95	93	97	88	87
全光線透過率初期値40℃	% 88	80	90	90	90	86	93	86	86
熱処理	% 84	82	86	85	88	86	90	83	81
金型70℃	°C 190	192	180	182	185	188	181	189	193
荷重たわみ温度	°C ◎	◎	◎	◎~○	◎	◎	◎~○	◎	◎
クレイの分散性									
耐アーク性	sec 102	100	103	102	105	100	103	100	100

表 2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
ポリアミド (c-1)	重量部 100	100		90	80	20	20
ポリアミド (c-2)			100				
ポリアミド (d-1)				10	20	80	80
(b) 膨潤性層状珪酸塩							3
(e) タルク		3					
球晶サイズ	2	2	1.5	1.5	1.3	0.8	0.5
結晶融解熱	μm 70	65	43	40	40	36	38
40℃成形	J/g 72	66	52	46	46	43	45
熱処理	J/g 55	55	68	90	92	97	95
全光線透過率初期値40℃	% 42	40	60	70	72	82	82
熱処理	% 50	48	63	84	86	90	88
金型70℃	°C 177	190	170	170	168	150	155
荷重たわみ温度	°C —	—	—	—	—	—	◎~△
クレイの分散性							
耐アーク性	sec 110	98	100	110	105	95	95

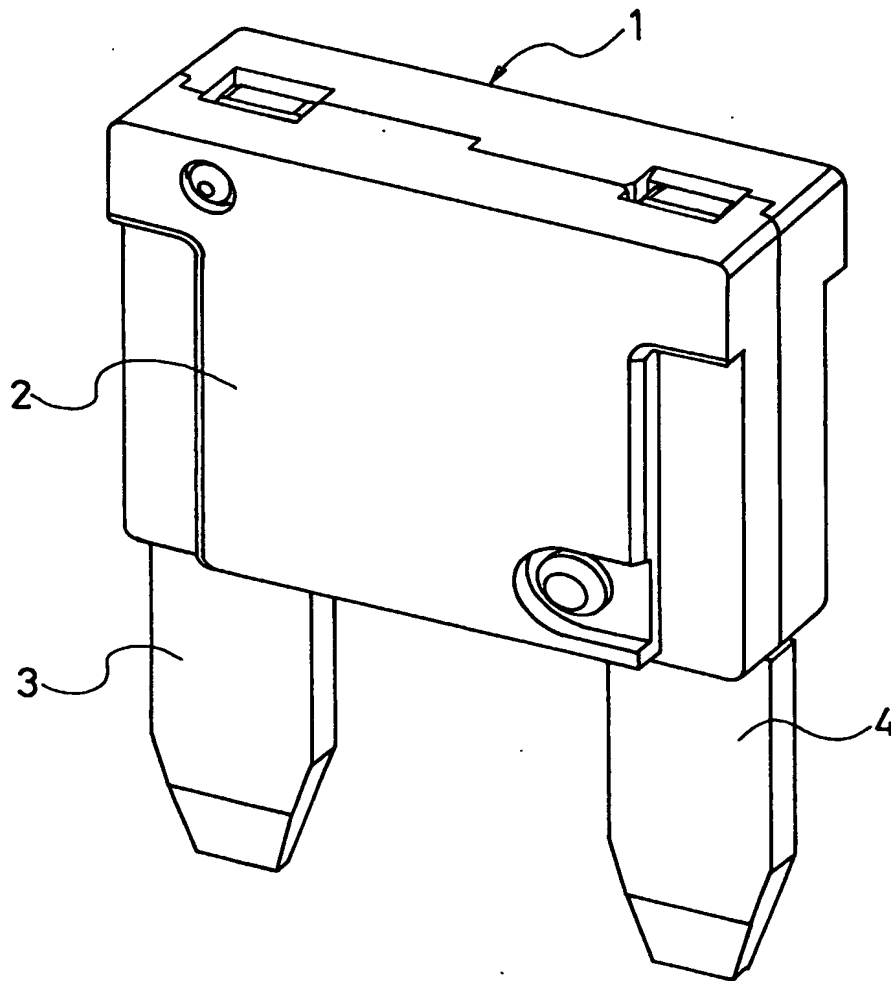
請求の範囲

1. ポリアミド樹脂組成物を射出成形してなるハウジング部を有し、該ハウジング部を形成するポリアミド樹脂組成物が、示差走査熱量計で測定した結晶融解熱が40 J/g以上で、かつ偏光光学顕微鏡で観察した球晶サイズが平均直径0.5 μ m以下である自動車用フューズ。
2. 金型温度40℃で射出成形して得られたハウジング部を形成するポリアミド樹脂組成物製成形体を、130℃、30分熱処理した際の結晶融解熱の変化率が15%未満である請求項1に記載の自動車用フューズ。
3. 金型温度70℃で射出成形して得られたハウジング部を形成するポリアミド樹脂組成物製成形体の全光線透過率が、金型温度40℃で射出成形して得られた成形体の全光線透過率の80%以上である請求項1又は2に記載の自動車用フューズ。
4. ハウジング部を形成するポリアミド樹脂組成物がポリアミド樹脂(a)と膨潤性層状珪酸塩(b)からなる請求項1～3のいずれかに記載の自動車用フューズ。
5. 前記ポリアミド樹脂(a)がナイロン6、ナイロン66、および前記両者の共重合体または混合物の群から選ばれた少なくとも1種である請求項4に記載の自動車用フューズ。
6. 前記ポリアミド樹脂(a)がナイロン6である請求項5に記載の自動車用フューズ。
7. 前記ポリアミド樹脂(a)が結晶性ポリアミド(c)と低結晶性または非晶性ポリアミド(d)の混合物からなる請求項4に記載の自動車用フューズ。
8. 前記膨潤性層状珪酸塩(b)の層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された膨潤性層状珪酸塩である請求項4～7のいずれかに記載の自動車用フューズ。
9. 前記膨潤性層状珪酸塩(b)がモンモリロナイトである請求項4～8のいずれかに記載の自動車用フューズ。
10. 前記膨潤性層状珪酸塩(b)がポリアミド樹脂組成物中に単層レベル

で分散している請求項 4 ～ 9 のいずれかに記載の自動車用フューズ。

1 1. さらに前記ポリアミド樹脂組成物中に結晶核剤（e）を含んでいる請求項 4 ～ 1 0 のいずれかに記載の自動車用フューズ。

5 1 2. 前記膨潤性層状珪酸塩（b）が、ポリアミド樹脂組成物中に熔融混練法で導入されている請求項 4 ～ 1 1 のいずれかに記載の自動車用フューズ。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/13748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01H85/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01H85/17, C08L77/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 64-11157 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 13 January, 1989 (13.01.89), Full text & DE 3808623 A1 & US 4894411 A	1-12
X	JP 2001-302845 A (Toray Industries, Inc.), 31 October, 2001 (31.10.01), Full text (Family: none)	1-12
X	JP 2000-212432 A (Toray Industries, Inc.), 02 August, 2000 (02.08.00), Full text (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
26 March, 2003 (26.03.03)

Date of mailing of the international search report
08 April, 2003 (08.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP02/13748

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-298426 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 10 November, 1998 (10.11.98), Full text (Family: none)	1-12
P,X	WO 02/085984 A1 (Unitika Ltd., Taiheiyo Seiko Kabushiki Kaisha), 31 October, 2002 (31.10.02), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 62-287542 A (Littelfuse, Inc.), 14 December, 1987 (14.12.87), Page 6, upper right column, lines 9 to 11 & EP 0248493 A & US 4670729 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int Cl ⁷ H01H85/17		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int Cl ⁷ H01H85/17, C08L77/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 64-11157 A (株式会社豊田中央研究所) 1989. 01. 13, 全文 & DE 3808623 A1 & US 4894411 A	1-12
X	JP 2001-302845 A (東レ株式会社) 2001. 10. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
26. 03. 03	08.04.03	
国際調査機関の名称及びあて先 三本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 石井 孝明	3X 9337 電話番号 03-3581-1101 内線 3372

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-212432 A (東レ株式会社) 2000.08.02, 全文 (ファミリーなし)	1-12
X	JP 10-298426 A (旭化成工業株式会社) 1998.11.10, 全文 (ファミリーなし)	1-12
PX	WO 02/085984 A1 (ユニチカ株式会社、太平洋精工株式会社) 2002.10.31, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 62-287542 A (リトルヒューズ・インコーポレーテッド) 1987.12.14, 第6頁上段右欄第9-11行 & EP 0248493 A & US 4670729 A	1-12